

New N-substituted chitan and chitosan derivatives, useful as hydrocolloid in cosmetics and pharmaceuticals, with good solubility in basic and neutral media

Patent number: DE19857546
Publication date: 2000-06-15
Inventor: RATHJENS ANDREAS (DE); WACHTER ROLF (DE)
Applicant: COGNIS DEUTSCHLAND GMBH (DE)
Classification:
- **international:** A61K7/40; C08B37/08
- **european:** A61K8/73P; A61Q5/02; A61Q17/04; A61Q19/00;
A61Q19/10; C08B37/00M3B2
Application number: DE19981057546 19981214
Priority number(s): DE19981057546 19981214

[Report a data error here](#)

Abstract of DE19857546

N-substituted biopolymers (I) are prepared from chitan and/or chitosan (II) by (i) reaction with an aldose and/or ketose (III) and (ii) reduction of the intermediate imine to an amino compound. An Independent claim is also included for a method for producing (I).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 198 57 546 A 1

(51) Int. Cl. 7:
A 61 K 7/40
C 08 B 37/08

DE 198 57 546 A 1

(21) Aktenzeichen: 198 57 546.7
(22) Anmeldetag: 14. 12. 1998
(43) Offenlegungstag: 15. 6. 2000

<p>(11) Anmelder: Cognis Deutschland GmbH, 40589 Düsseldorf, DE</p>	<p>(12) Erfinder: Rathjens, Andreas, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Wachter, Rolf, Dr., 40595 Düsseldorf, DE</p> <p>(56) Entgegenhaltungen: US 57 47 475 A US 44 24 346 A Macromolecules, 1984, 17, 272-281; J.C.S. Chem. Comm. 1980, 1153-1154;</p>
---	--

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (54) N-substituierte Biopolymere
(57) Vorgeschlagen werden N-substituierte Biopolymere, die dadurch erhältlich sind, daß man Chitine und/oder Chitosane.
(a) mit Aldosen und/oder Ketosen umsetzt und
(b) die intermediär entstehenden Imine anschließend zu den Aminoverbindungen reduziert.
Die neuen Polymere zeichnen sich durch eine verbesserte Löslichkeit im pH-neutralen sowie basischem Medium aus und eignen sich insbesondere zur Herstellung von kosmetischen Mitteln.

DE 198 57 546 A 1

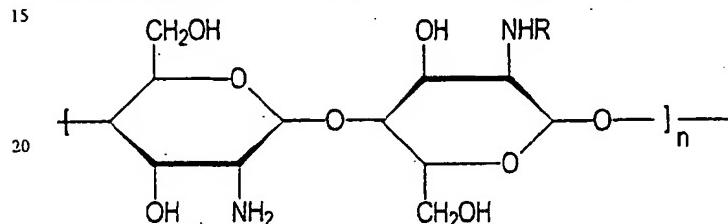
Beschreibung

Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Biopolymeren und betrifft neue Chitin- und Chitosanderivate mit verbesselter Löslichkeit, die man durch N-Substitution mit reduzierenden Zuckern erhält, ein Verfahren zur Herstellung der Stoffe sowie deren Verwendung in der Kosmetik.

Stand der Technik

- 10 Chitine und Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt und dienen als Rohstoffe für kosmetische Mittel. Wegen der einfacheren Handhabung ist dabei der Einsatz von Chitosan bevorzugt. Chemisch betrachtet handelt es sich bei letzterem um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden – idealisierten – Monomerbaustein enthalten:



- 25 Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitine und Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitine bzw. Chitosane können mit entgegengesetzten geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, S. 231–332). Übersichten zu diesem Thema sind auch beispielsweise von B. Gesslein et al. in HAPPI 27, 57 (1990), O. Skaugrud in Drug Cosm. Ind. 148, 24 (1991) und E. Onsoyen et al. in Seifen-Öle-Fette-Wachse 117, 633 (1991) erschienen.

Im Zusammenhang mit der Derivatisierung von Chitinen und Chitosanen sei des weiteren auf den Aufsatz von Hall et al. in Macromolecules 17, 272 (1984) sowie die Patentschrift US 4,424,346 hingewiesen.

Von Nachteil ist jedoch, daß sowohl Chitine wie auch Chitosane in wäßrig-neutralem bzw. basischem Medium nur eingeschränkt löslich sind. So läßt sich Chitosan nur in saurem Medium unter Salzbildung lösen, während Chitin in Wasser über den gesamten pH-Bereich unlöslich ist. Des Weiteren ergeben sich bei der Formulierung von Chitinen oder Chitosanen mit anderen Bestandteilen kosmetischer Mittel, vorwiegend solchen mit anionischem Charakter, Formulierungsschwierigkeiten, wie z. B. Ausflockungen, Phasentrennung und der gleichen.

Demzufolge hat die komplexe Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin bestanden, neue Chitin- bzw. Chitosanderivate zur Verfügung zu stellen, welche sich bei mindestens gleichbleibenden anwendungstechnischen Eigenschaften durch eine verbesserte Löslichkeit auszeichnen, so daß die Nachteile des Stands der Technik zuverlässig vermieden werden.

Beschreibung der Erfindung

- 45 Gegenstand der Erfindung sind N-substituierte Biopolymere, die dadurch erhältlich sind, daß man Chitine und/oder Chitosane

- 50 (a) mit Aldosen und/oder Ketosen umsetzt und
(b) die intermediär entstehenden Iminen anschließend zu den Aminoverbindungen reduziert.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich die derivatisierten Chitine und Chitosane nicht nur durch ausgezeichnete gel- und filmbildende Eigenschaften auszeichnen, in wässriger Lösung Viskosität aufzubauen, und sowohl feuchtigkeitsregulierende als auch antimikrobielle Eigenschaften aufweisen, sondern gleichzeitig eine im Vergleich zu den Ausgangsstoffen deutlich verbesserte Klärlosigkeit im neutralen und basischen Bereich, speziell bei pH = 6 bis 8 besitzen. Ein weiterer Vorteil besteht in der verbesserten Verträglichkeit insbesondere mit anionischen Formulierungsbestandteilen sowie der höheren Elektrolytbelastbarkeit.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von N-substituierten Biopolymeren, bei dem man Chitine und/oder Chitosane

- 60 (a) mit Aldosen und/oder Ketosen umsetzt und
(b) die intermediär entstehenden Iminen anschließend zu den Aminoverbindungen reduziert.

Chitine und Chitosane

Unter Chitinen versteht der Fachmann Aminopolysaccharide mit Molekulargewichten von 100.000 bis 10.000.000, die sich aus Ketten von β -1,4-glykosidisch verknüpften N-Acetyl-D-glucosaminresten zusammensetzen. Zur Herstellung

der bevorzugten Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus Makromol. Chem. 177, 3589 (1976) oder der französischen Patentanmeldung FR 2701266 A1 bekannt. Vorzugsweise werden solche Typen eingesetzt, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen DE 44 42 987 A1 und DE 195 37 001 A1 (Henkel) offenbart werden, und die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 10.000 bis 5.000.000, vorzugsweise 100.000 bis 1.000.000 sowie einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 50% sowie weiterhin bevorzugt eine Viskosität nach Brookfield (1 Gew.-%ig in Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas und einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-% aufweisen.

5

10

Aldosen und Ketosen

Unter Aldosen versteht man reduzierende Zucker, im einfachsten Fall Monosaccharide, daneben aber auch Di- und Oligosaccharide, die eine Aldehydgruppe und 1 bis 4 Asymmetriezentren besitzen und sich durch beispielsweise enzymatisch in die isomeren Ketosen umlagern lassen. Typische Beispiele für geeignete Aldosen bzw. Ketosen sind solche, die mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweisen, wie etwa Glucose, Mannose, Galactose, Maltose, Lactose, Cellobiose, Melibiose, aber auch Chitobiosadiacetat oder N-Acetylglucosamin. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Chitine bzw. Chitosane zur Verbesserung der Löslichkeit mit mindestens zwei verschiedenen Aldosen bzw. Ketosen umgesetzt. Als weiterhin vorteilhaft hat sich in diesem Zusammenhang auch erwiesen, die Umsetzung mit Aldosen und/oder Ketosen durchzuführen, von denen mindestens eine ein Di- oder Oligosaccharid darstellt.

15

20

25

N-Substitution und reduktive Aminierung

30

Die Umsetzung der Chitine bzw. Chitosane mit den Zuckern kann in der für N-Alkylierungen an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Vorzugsweise setzt man die Chitine bzw. Chitosane und die Aldosen und/oder Ketosen im molaren Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 2, insbesondere 5 : 1 bis 1 : 1 ein, wobei im einfachsten Fall Wasser als Lösungsmittel, vorzugsweise im schwach sauren Bereich, dienen kann. In Abhängigkeit der eingesetzten Zuckermengen kann die Reaktion, die schon bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 50°C eine befriedigende Geschwindigkeit besitzt, innerhalb von 1 bis 10 h durchgeführt werden. Der Substitutionsgrad kann demzufolge zwischen 5 und 100 Mol-% betragen, wobei das Substitutionsmuster bei Einsatz verschiedener Saccharide in erster Linie durch deren molares Verhältnis bestimmt wird. Die Reduktion der als Zwischenprodukte entstehenden Imine gelingt vorzugsweise in wäßriger Lösung sowie in Gegenwart komplexer Hydride, wie z. B. Natriumborhydrid, Natriumcyanoborhydrid, Lithiumalanol, Boranatkomplexen und dergleichen. Die Menge des Reduktionsmittels sollte dabei schon aus sicherheitstechnischen Gründen in etwa der stöchiometrischen Menge an gebildeten Iminen entsprechen. Falls erforderlich, empfiehlt es sich, die Reaktionsprodukte nach der Reduktion zu neutralisieren und durch Zugabe eines Nicht-Lösungsmittels, wie beispielsweise Aceton oder Isopropylalkohol, zu fällen und zu trocknen.

35

40

45

50

Gewerbliche Anwendbarkeit

40

Die neuen N-substituierten Biopolymere zeichnen sich durch gel- und filmbildende Eigenschaften aus, bauen in wäßriger Lösung Viskosität auf, besitzen feuchtigkeitsregulierende und antimikrobielle Eigenschaften. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln, speziell kosmetischen Zubereitungen, wie beispielsweise Pflege- und Reinigungsmittel für Haut und Haare, in denen sie in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 und insbesondere 1 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

45

55

60

Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen

Die unter Verwendung der neuen N-substituierten Biopolymeren erhältlichen Zubereitungen, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Cremes, Gele, Lototionen, alkoholische und wäßrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparate, Puder oder Salben dienen. Diese Mittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Ölkörper, Emulgatoren, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Deowirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Insekten repellentien, Selbstbräuner, Solubilisatoren, Parfümöl, Farbstoffe, keinnemmende Mittel und dergleichen enthalten.

55

Typische Beispiele für geeignete milde, d. h. besonders hautverträgliche Tenside sind Fetalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureseithionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucanide, Alkylamidoalcohols und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

60

65

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fetalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fetalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fetalkoholen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fetalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Propylenglycol, Dimeriol oder Trimerirol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fetalkoholen und/oder

Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C₆-C₂₂-Fettalkoholecarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z. B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Als Ölkörper können des weiteren Kohlenwasserstoffe wie Squalan und Squalen eingesetzt werden.

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerindimieratisostearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit), Alkylglucoside (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
- (9) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- (10) Wollwachsalkohole;
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE 11 65 574 PS und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin,
- (13) Polyalkylenlycole sowie
- (14) Glycerincarbonat.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE 20 24 051 PS als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C_{8/18}-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,Ndimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylhydroxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOII- oder -SO₃II-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkyldiaminobuttersäuren, N-Alkyldiaminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminocetylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Disulfäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Übersetzungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acyierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäure-

alkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fetalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langketige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fetalkohole, Fettketone, Fetialdehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Sunnire mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylather; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fetalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fetalkohole oder Hydroxyfetalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucaniden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginat und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z. B. Carbo-pole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fetalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z. B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymeren von Diallylammnoniumumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymeren, wie z. B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat® L/Grunau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z. B. Amidomethicone, Copolymeren der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropylidihyleniamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymeren der Acrylsäure mit Dimethylidiallylammnoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z. B. beschrieben in der FR 2252840 A sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z. B. Dibrombutan mit Bisdiacylaminen, wie z. B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Anioniumsalz-Polymeren, wie z. B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Croton-säure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylanidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in Cosm. Toil. 91, 27 (1976).

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelilla-wachs, Montanwachs, Paraffinwachs, hydriertes Ricinusöl, bei Raumtemperatur feste Fettsäureester oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Als Deowirkstoffe kommen z. B. Antiperspirantien wie etwa Aluminiumchlorhydrate in Frage. Hierbei handelt es sich um farblose, hygroskopische Kristalle, die an der Luft leicht zerfließen und beim Eindampfen wässriger Aluminiumchloridlösungen anfallen. Aluminiumchlorhydrat wird zur Herstellung von schweißhemmenden und desodorierenden Zubereitungen eingesetzt und wirkt wahrscheinlich über den partiellen Verschluß der Schweißdrüsen durch Eiweiß- und/oder Polysaccharidfüllung [vgl. J. Soc. Cosm. Chem. 24, 281 (1973)]. Unter der Marke Locron® der Hoechst AG, Frankfurt/FRG, befindet beispielsweise sich ein Aluminiumchlorhydrat im Handel, das der Formel $[Al_2(OH)_5Cl] \cdot 2.5 H_2O$ entspricht und dessen Einsatz besonders bevorzugt ist [vgl. J. Pharm. Pharmacol. 26, 531 (1975)]. Neben den Chlorhydraten können auch Aluminiumhydroxylactate sowie saure Aluminium/Zirkoniumsalze eingesetzt werden. Als weitere Deowirkstoffe können Esteraseinhibitoren zugesezt werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Wahrscheinlich wird dabei durch die Spaltung des Citronensäureesters die freie Säure freigesetzt, die den pH-Wert auf der Haut soweit absenkt, daß dadurch die Enzyme inhibiert werden. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbon-säuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester. Antibakterielle Wirkstoffe, die die Keimflora beeinflussen und schweißzersetzende Bakterien abtöten bzw. in ihrem Wachstum hemmen, können ebenfalls in den Stiftzubereitungen enthalten

sein. Beispiele hierfür sind Chitosan, Phenoxyethanol und Chlorhexidin gluconat. Besonders wirkungsvoll hat sich auch 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphen-oxy)-phenol erwiesen, das unter der Marke Irgasan® von der Ciba-Geigy, Basel/CH vertrieben wird.

Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen.

Als Quellmittel für wässrige Phasen können Montmorillonite, Clay-Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopolypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R. Lochhead in Cosm.Teil. 108, 95 (1993) entnommen werden.

Unter UV-Lichtschutzfaktoren sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form langerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z. B. zu nennen:

- 15 - 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z. B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der EP 0693471 B1 beschrieben;
- 4-Aminobenzoësäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoësäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoësäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;
- 20 - Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomononyester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylenbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- 25 - Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z. B. 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der EP 0818450 A1 beschrieben;
- Propan-1,3-dione, wie z. B. 1-(4-tert.Butylphenyl)-3-(4'methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- 30 - Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 35 - 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

40 Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Tälk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet.

55 Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P. Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystatin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholestrylyl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthiolinsulfoximine, Homiocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Pentaa-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. μ mol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. α -Hydroxyseitsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure.

Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosyrlutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaresäure, Trihydroxybutyrophonen, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z. B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfundungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylen-glycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methylolverbindungen, wie insbesondere Trimethylethan, Trimethylpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckerkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insekten-Repellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton.

Als Parfümiöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stängeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamom, Costus, Iris, Calamus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opopanax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe.

Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyral, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat; Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetraldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jontone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöl, z. B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambre Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evenyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81–106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Typische Beispiele für keimhemmende Mittel sind Konservierungsmittel mit spezifischer Wirkung gegen gram-positive Bakterien wie etwa 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, Chlorhexidin (1,6-Di-(4-chlorphenyl-biguano)-hexan) oder TCC (3,4,4'-Trichlorcarbonolid). Auch zahlreiche Riechstoffe und etherische Öle weisen antimikrobielle Eigenschaften auf. Typische Beispiele sind die Wirkstoffe Eugenol, Menthol und Thymol in Nelken-, Minz- und Thymianöl. Ein interessantes natürliches Deomittel ist der Terpenalkohol Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol), der im Lindenblütenöl vorhanden ist und einen Maiglöckchengeruch hat. Auch Glycerinmonolaurat hat sich als Bakteriostatikum bewährt. Üblicherweise liegt der Anteil der zusätzlichen keimhemmenden Mittel bei etwa 0,1 bis 2 Gew.-% – bezogen auf den auf den Feststoffanteil der Zubereitungen.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% – bezogen auf die Mittel –

betrugen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

5

Beispiel 1

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter wurden 6 g (37,5 mmol) Chitosan (Hydagen CMFP, Henkel KGaA, Düsseldorf) vorgelegt und unter Rühren in 330 ml 0,2 molarer Essigsäure (pH 5) gelöst. Anschließend wurde eine Lösung aus 12,5 g (37,5 mmol) Lactose und 13,5 g (37,5 mmol) Maltose-Monohydrat in 200 ml Wasser langsam zugeropft und die Mischung weitere 6 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Danach wurden 7,1 (112,5 mmol) Natriumcyanoborhydrid zugegeben, weitere 24 h gerührt und die resultierende klare, hochviskose Lösung durch Zugabe von konzentrierter Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Zum Abschluß wurde das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 800 ml Aceton gefällt, mehrere Male mit Aceton gewaschen und der Rückstand schließlich bis zur Gewichtskonstanz bei 15 40°C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurden 37,5 mmol Chitosan mit 3,75 mmol Lactose und 37,5 mmol Maltose-Monohydrat umgesetzt.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurden 37,5 mmol Chitosan mit 37,5 mmol Lactose und 3,75 mmol Maltose-Monohydrat umgesetzt.

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wurden 37,5 mmol Chitosan mit 3,75 mmol Lactose und 3,75 mmol Maltose-Monohydrat umgesetzt.

Beispiel 5

Analog Beispiel 1 wurden 37,5 mmol Chitosan mit 3,75 mmol Lactose und 37,5 mmol Glucose-Monohydrat umgesetzt.

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%)

Zusammensetzung (INCI)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Texapon® NSO Sodium Laureth Sulfate		-	-	-	-	-	38,0	38,0	25,0	
Texapon® SB 3 Disodium Laureth Sulfosuccinate	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	
Plantacare® 818 Coco Glucosides	2,0	-	-	-	-	-	7,0	7,0	6,0	-
Plantacare® PS 10 Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,0
Dehyton® PK 45 Cocamidopropyl Betaine	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	
Emulgade® PL 68/50 Cetearyl Glucoside (and) Cetearyl Alcohol	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	
Eumulgin® B2 Ceteareth-20	-	0,8	-	0,8	-	1,0	-	-	-	-
Eumulgin® VL 75 Lauryl Glucoside (and) Polyglyceryl-2 Polyhydroxystearate (and) Glycerin	-	-	0,8	-	0,8	-	-	-	-	-
Lanette® O Cetearyl Alcohol	-	2,5	2,5	2,5	3,0	2,5	-	-	-	-
Lameform® TGI Polyglyceryl-3 Isostearate	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
Dehymuil® PGPH Polyglyceryl-2 Diisobutyryloxystearate	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Cutina® GMS Glyceryl Stearate	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	-	-	-	-
Cetiol® HE PEG-7 Glyceryl Cocoate	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	
Cetiol® OE Diacetyl Ether	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Cetiol® PGL Hexyldecanoil (and) Hexyldecyl Laurate	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Cetiol® V Decyl Oleate	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
Eutanol® G Octadodecanol	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-
Nutrilan® Keratin W Hydrolyzed Keratin	2,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nutrilan® I Hydrolyzed Collagen	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-
Lamesoft® LMG Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	3,0	2,0	4,0	
N-substituiertes Chitosan dem. Herstellbeispiel 1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Gludadin® WK Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Euperlan® PK 3000 AM Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	-	-	-	-	-	-	-	3,0	5,0	5,0
Generol® 122 N Soja Sterol	-	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-	-
Copherol® 12250 Tocopherol Acetate	-	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-
Ariypon® F Laureth-2	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0	1,0	
Sodium Chloride	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	1,5

(1-4) Haarspülung, (5-6) Haarkur, (7-8) Duschbad, (9) Duschgel, (10) Waschlotion

65

Tabelle 1

Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) – Fortsetzung

	Zusammensetzung (INCI)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
5	Texapon® NSO Sodium Laureth Sulfate	20,0	20,0	12,4	-	25,0	11,0	-	-	-	-
10	Texapon® K 14 S Sodium Myreth Sulfate	-	-	-	-	-	-	-	-	11,0	23,0
15	Texapon® SB 3 Disodium Laureth Sullosuccinate	-	-	-	-	-	7,0	-	-	-	-
20	Plantacare® 818 Coco Glucosides	5,0	5,0	4,0	-	-	-	-	-	6,0	4,0
25	Plantacare® 2000 Decyl Glucoside	-	-	-	-	5,0	4,0	-	-	-	-
30	Plantacare® PS 10 Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	-	-	-	40,0	-	-	16,0	17,0	-	-
35	Dehyton® PK 45 Cocamidopropyl Betaine	20,0	20,0	-	-	8,0	-	-	-	-	7,0
40	Emulgade® PL 68/50 Cetearyl Glucoside (and) Cetearyl Alcohol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	Eumulgin® B1 Ceteareth-12	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
50	Eumulgin® B2 Ceteareth-20	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
55	Lameform® TGI Polyglyceryl-3 Isostearate	-	-	-	4,0	-	-	-	-	-	-
60	Dehymuls® PGPH Polyglyceryl-2 Diolhydroxystearate	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
65	Monomuls® 90-L 12 Glycetyl Laurate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0
70	Cutina® GMS Glyceryl Stearate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0
75	Cetiol® HE PEG-7 Glyceryl Cocoate	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
80	Eutanol® G Octyldodecanol	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-
85	Nutrilan® Keratin W Hydrolyzed Keratin	-	-	-	-	-	-	-	2,0	2,0	-
90	Nutrilan® I Hydrolyzed Collagen	1,0	-	-	-	-	2,0	-	2,0	-	-
95	Lamesoft® LMG Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0
100	Lamesoft® 156 Hydrogenated Tallow Glyceride (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0
105	N-substituiertes Chitosan oem. Herstellbeispiel 1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
110	Gluadin® WK Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein	1,0	1,5	4,0	1,0	3,0	1,0	2,0	2,0	2,0	-
115	Euperlan® PK 3000 AM Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	5,0	3,0	4,0	-	-	-	-	3,0	3,0	-
120	Panthenol	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
125	Arylyon® F Laureth-2	2,6	1,6	-	1,0	1,5	-	-	-	-	-
130	Sodium Chloride	-	-	-	-	-	1,6	2,0	2,2	-	3,0
135	Glycerin (86 Gew.-%ig)	-	5,0	-	-	-	-	-	1,0	3,0	-

(11-14) Duschbad „Two-in-One“, (15-20) Shampoo

Tabelle 1

Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) – Fortsetzung 2

Zusammensetzung (INCI)	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Texapon® NSO Sodium Laureth Sulfate	-	30,0	-	-	25,0	-	-	-	-	-
Plantacare® 818 Coco Glucosides	-	10,0	30,0	-	20,0	-	-	-	-	-
Plantacare® PS 10 Sodium Laureth Sulfate (and) Coco Glucosides	22,0	-	-	22,0	-	-	-	-	-	-
Dehyton® PK 45 Cocamidopropyl Betaine	15,0	10,0	10,0	15,0	20,0	-	-	-	-	-
Emulgade® SE Glyceryl Sterate (and) Ceteareth 12/20 (and) Cetearyl Alcohol (and) Cetyl Palmitate	-	-	-	-	-	5,0	5,0	5,0	-	-
Eumulgin® B1 Ceteareth-12	-	-	15,0	-	-	-	-	-	-	-
Eumulgin® HRE 60 PEG 60 Hydrogenated Castor Oil	-	-	-	-	5,0	-	-	-	-	-
Lameform® TGI Polyglyceryl-3 Isostearate	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0	4,0
Dehymuls® PGPH Polyglyceryl-2 Diolhydroxystearate	-	-	3,8	-	-	-	-	-	-	-
Monomuls® 90-O 18 Glyceryl Oleate	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	2,0
Cetiol® HE PEG-7 Glyceryl Cocoate	2,0	-	-	2,0	5,0	-	-	-	-	-
Cetiol® OE Dicaprylyl Ether	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	10,0
Cetiol® PGL Hexyldecanol (and) Hexyldearyl Laurate	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	5,0
Cetiol® SN Cetearyl Isononanoate	-	-	-	-	-	3,0	3,0	2,0	-	-
Cetiol® V Decyl Oleate	-	-	-	-	-	3,0	3,0	-	-	1,0
Myritol® 318 Coco Caproate Caprate	-	-	-	-	-	-	-	4,0	5,0	4,0
Merlissenöl	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-	-
Bees Wax	-	-	-	-	-	-	-	-	7,0	5,0
Nutrilan® Keratin W Hydrolyzed Keratin	-	-	-	-	-	40,0	60,0	60,0	-	-
Nutrilan® I Hydrolyzed Collagen	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-
Lamesoft® LMG Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	-	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-
N-substituiertes Chitosan gem. Herstellbeispiel 1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Gluadin® AGP Hydrolyzed Wheat Gluten	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Gluadin® WK Sodium Cocoyl Hydrolyzed Wheat Protein	2,0	2,0	4,0	2,0	5,0	-	-	-	5,0	5,0
Euperlan® PK 3000 AM Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocamidopropyl Betaine	5,0	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-
Arypon® F Laureth-2	-	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-
Magnesium Sulfate Hepta Hydrate	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0
Citric Acid	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-
Glycerin (85 Gew.-%ig)	-	-	-	-	-	3,0	3,0	3,0	5,0	5,0

(21-25) Schaumbad, (26) Softcreme, (27,28) Feuchtigkeitsemulsion, (29,30) Nachtcreme

65

Tabelle 1

Kosmetische Zubereitungen (Wasser, Konservierungsmittel ad 100 Gew.-%) – Fortsetzung 4

	Zusammensetzung (INCI)	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
5	Dehymuls® PGPH Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	2,0	3,0	-	5,0	-	-	-	-	-	-
10	Lameform® TG1 Polyglyceryl-3 Disostearate	4,0	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
15	Ambil® EM 90 Cetyl Dimethicone Copolyol	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-	-
20	Emulgade® PL 68/50 Cetearyl Glucoside (and) Cetearyl Alcohol	-	-	-	-	4,0	-	-	-	3,0	-
25	Eumulgin® S2 Ceteareth-20	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-
30	Tegocare® PS Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	-	-	-	-	-	-	4,0	-	-	-
35	Eumulgin VL 75 Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (and) Lauryl Glucoside (and) Glycerin	-	-	-	-	-	3,5	-	-	2,5	-
40	Bees Wax	3,0	2,0	5,0	2,0	-	-	-	-	-	-
45	Cutina® GMS Glyceryl Stearate	-	-	-	-	-	2,0	4,0	-	-	4,0
50	Lanette® O Cetearyl Alcohol	-	-	2,0	-	2,0	4,0	2,0	4,0	4,0	1,0
55	Plantaren® 818 Cocooycerides	5,0	-	10,0	-	8,0	6,0	6,0	-	5,0	5,0
60	Finsolv® TN C12/15 Alkyl Benzoate	-	6,0	-	2,0	-	-	3,0	-	-	2,0
65	Diocetyl Carbonate	5,0	4,0	6,0	8,0	6,0	5,0	4,0	3,0	4,0	6,0
70	Cetiol® J 600 Oleyl Eucate	2,0	-	3,0	5,0	4,0	3,0	3,0	-	5,0	4,0
75	Cetiol® OE Dicaprylyl Ether	3,0	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-
80	Mineral Oil	-	4,0	-	4,0	-	2,0	-	1,0	-	-
85	Cetiol® PGL Hexadecanol (and) Hexylglyceryl Laurate	-	7,0	3,0	7,0	4,0	-	-	-	1,0	-
90	N-substituiertes Chitosan oem. Herstellbeispiel 1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
95	Panthenol / Bisabolol	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
100	Copherol® F 1300 Tocopherol / Tocopheryl Acetate	0,5	1,0	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0	2,0	0,5	2,0
105	Neo Heliopan® Hydro Sodium Phenylbenzimidazole Sulfonate	3,0	-	-	3,0	-	-	2,0	-	2,0	-
110	Neo Heliopan® 303 Octocrylene	-	5,0	-	-	-	4,0	5,0	-	-	10,0
115	Neo Heliopan® BB Benzophenone-3	1,5	-	-	2,0	1,5	-	-	-	2,0	-
120	Neo Heliopan® E 1000 Isoamyl p-Methoxycinnamate	5,0	-	4,0	-	2,0	2,0	4,0	10,0	-	-
125	Neo Heliopan® AV Octyl Methoxycinnamate	4,0	-	4,0	3,0	2,0	3,0	4,0	-	10,0	2,0
130	Uvinul® T 150 Octyl triazole	2,0	4,0	3,0	1,0	1,0	1,0	4,0	3,0	3,0	3,0
135	Zinc Oxide	-	6,0	6,0	-	4,0	-	-	-	-	5,0
140	Titanium Dioxide	-	2,0	2,0	-	-	-	-	5,0	-	-
145	Glycerin (86 Gew.-%ig)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

(31) W/O-Sonnenschutzcreme, (32-34) W/O-Sonnenschutzlotion, (35, 38, 40) O/W-Sonnenschutzlotion

(36, 37, 39) O/W-Sonnenschutzcreme

Patentansprüche

1. N-Substituierte Biopolymere, dadurch erhältlich, daß man Chitine und/oder Chitosane
 - (a) mit Aldosen und/oder Ketosen umsetzt und
 - (b) die intermediär entstehenden Imine anschließend zu den Aminoverbindungen reduziert.
2. Verfahren zur Herstellung von N-substituierten Biopolymeren, bei dem man Chitine und/oder Chitosane
 - (a) mit Aldosen und/oder Ketosen umsetzt und
 - (b) die intermediär entstehenden Imine anschließend zu den Aminoverbindungen reduziert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Chitosane mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 5.000.000 einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und/oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Chitosane mit einem Acetylierungsgrad im Bereich von 5 bis 95% einsetzt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Aldosen und/oder Ketosen einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Glucose, Mannose, Galactose, Maltose, Lactose, Cellobiose, Melibiose, Chitobiosadiacetat und N-Acetylglucosamin.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chitine bzw. Chitosane mit mindestens zwei verschiedenen Aldosen bzw. Ketosen umsetzt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chitine bzw. Chitosane mit Aldosen und/oder Ketosen umsetzt, von denen mindestens eine ein Di- oder Oligosaccharid darstellt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chitine bzw. Chitosane und die Aldosen und/oder Ketosen in molaren Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 2 einsetzt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Imine mit komplexen Hydriden reduziert.
10. Verwendung der N-substituierten Biopolymeren nach Anspruch 1 zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)